## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER PUBLICATION DATE

: 09286167 04-11-97

APPLICATION DATE

: 18-12-96

APPLICATION NUMBER : 08338200

APPLICANT: MITSUBISHI CHEM CORP:

INVENTOR: TAKIMOTO HIROSHI:

INT.CL. : B41M 5/00 B41J 2/01 B41J 2/21

C09D 11/02 C09D 11/02

TITLE : FORMING METHOD OF COLOR IMAGE

Π

ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an excellent color image with inks, the characteristics of which are satisfactory and well balanced, by a method wherein magnet ink, vellow ink and cvan ink respectively contain one or more pigments selected from a group consisting of compounds, the type of the free acid of each of which is specified.

> SOLUTION: Magenta ink contains one or more different pigments, the type of the free acid of each of which is represented by the formula I. Yellow ink contains acid yellow-23, direct yellows-86, 132 and 142 in color index(C.I.) and one or more different pigments selected from a group consisting of compounds, the type of the free acid of each of which is represented by formula II. Cyan ink contains direct blue-86 and 199, acid blue-9 in C.I. and one or more different pigments selected from a group consisting of compounds, the type of the free acid of each of which is represented by formula III. In the formulae, R1, R2 and the like represent respectively a substituted or non-substituted 1-9C alkyl group and the like. Ar and Ar<sub>1</sub> are respectively an independent aryl or substituted aryl group.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号 特開平9-286167

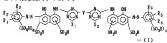
(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl.*	鎌別記号 庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B41M 5/00		B41M 5/00	E
B41J 2/01		C 0 9 D 11/02	PSZ
2/21			PTG
C09D 11/02	PSZ	B41J 3/04	101Y
	PTG		101A
		審查請求 未請求	請求項の数2 OL (全 19 頁)
(21)出願番号	特顯平8-338200	(71)出職人 0000059	968
		三菱化的	学株式会社
(22)出顧日	平成8年(1996)12月18日	東京都-	千代田区丸の内二丁目 5番2号
		(72)発明者 佐野 3	秀雄
(31)優先権主張番号	特顧平8-34795 神奈川県横浜市青業区鴨志田町1000番地		
(32) 優先日	平8 (1996) 2 月22日	三菱化学株式会社総合研究所内	
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 滝本 7	45
		神奈川	県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
		三菱化学	学株式会社総合研究所内
		(74)代理人 弁理士	長谷川 晩司

# (54) 【発明の名称】 カラー画像の形成方法

# (57)【要約】

【課題】 インクとしての語物性に優れ、特にインクジェット方式の水性インクとしての酒性も優れ、更に全て のイングが、「アシスのとれた優れた記録画像の耐能性、耐光性、一部水性、色調の鮮明性、色濃度、相互の演 他性を示す。優れた品質のカラー画質を与える方法を提供する。 【解決手段】 インクジェット方式により、マゼンタ、 イエロー、及びシアンの水性インクを吐出し、カラー面像を形成する方法において、該マセンタインクは、遊館 酸の型が下記一般式(I)で表される色素の一種以上を 含有し、イエロー、及びシアンのインクも、名々特定の 色素を使用したインクを用いてカラー画像を形成する方 法。 【化1】



#### 【特許請求の範囲】

トイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が下

(式中、R; 、R; 、Rs, CR, 及びRs, は、それ ぞれ独立に、温塊もしくは沖重塊の炭素数1~9のアル キル基、炭素数1~9のアルコキシ基、ハロゲン原子、 水素原子、とドロキシル基、置換もしくは非置機のカル ボモイル基、電機もしくは非置機のスルファモイルジ 置換もしくは非置機のアメン基、ニトロ基、スルホン酸 エステルの基、置機もしくは非電機の炭素数1~9のア ルキルスルホニル基、置換もしくは非電機の炭素数1~9のア リーカルスルホニル基、一カルボキシル基、また は、カルボン酸エステルの基を表わし、

(式(II)中、a, bはそれぞれ0~6の数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。)【化3】

(一般式(Ⅲ) 中、dは1~6の数を表わす。)

(一般式 (区) 中、eは1~6の数を表わす。)

{式中、Ar、Ar₁はそれぞれ独立にアリール基又は 置換アリール基であり、Ar、Ar₁の少なくとも一つ はCOOH基及びCOSH基から選択される置換基を少 なくとも一つ有し、J、J<sub>1</sub>はそれぞれ独立に下式 (1)、(2)又は(3) 【化5】

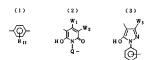
記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインフは、カラーインデックス(C.1.)でダインクトガルー名。 及び199、アシッドブルータ、並びに遊離線の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法。

mはO、1または2の数を表わし、 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は-OR<sub>2</sub>の基を表わし、

へ、、へきは しゃっとをなわし、 界・は、木栗の下、炭素数 1-8のアルキル基、炭素数 2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、 シロクヘキシル基、または含窒素へテロサイクリック基 を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有して いてもよく、

Yは下記一般式 (II)~ (V) のいずれか1つで示される二価の結合基を示す。) 【化2】

(式(V)中、Zは水素原子、又は炭素数1~4のアル キル基を表わす。) 『化4]

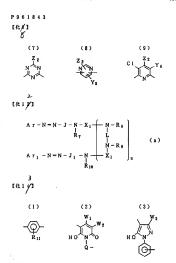


「式中、冬R:」はそれぞれ独立に水素原子、アルキル 素。置像アルキル藻、アルコキシハロゲン藻、CN選、 ウレイト蒸及びNHCOR」まから選択され、R:」は水 素原子、アルキル藻、置像アルキル蒸、プリール薬、置 機アリール藻、アラルト並又は置像アラルキル薬であ り、W,はそれぞれ独立にアルキル基であり、W,は一大 ぞれ独立に水素原子、CN運、CONR:。R:」基、ピリ ジニウム蒸及びCOOH漁から銀形され、皮は緑常数2 ~8のアルキレン(繋であり、り、はは米衛女、マ 基又はCOOH版であり、R<sub>1</sub>。R<sub>1</sub>はそれぞれ娘立に 未表記子、アルキル基又は運換アルキル基である。]で 表わざれる連結論であり、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>はぞれ ぞれ娘立に水素原子、アルキル基、運動アルキル基であ り、は24回の連結場であり、R<sub>1</sub>はであり、 X<sub>1</sub>はそれぞれ娘立にカルボニル基又は下式(4)、 (5)又は(6) 【化6]

(8) CI ZI Y2

「式中、乙、は〇R1、 SR1。又はNR1、R1。であり、
「は水素原子、塩素原子以はCN基であり、 Y、塩素原
子又はCN基であり、 R1。 R1、 R1、ほそれを投棄
こに水業原子、アルケニル基、置娘アルケニル基、アルキ
本名、産銀アルケール基、で
アルキル基、スピールール基であり、又はR13
で R1、日本はこれが増合された塩素原子と一様に5月環又
と信く同様を形成する場合がある。 Jで表わされる連結基

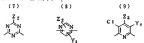
であり、統一般式(a)の伦舎物がSO: 日基を持たな 小場合は少なくとも2つのCOOH蓋及びCO SH主 の選ばれた基を有し、一般式(a)の化合物がSO: H 基を持つ場合は、式中にCOOH蓋及びCO SH基から 趣ばれた基が少なくともSO: H盃の数と同数であ る。 [化7]



 $P c (SO_3H) j (SO_2-NR_{18}-L_1-NR_{19}-X_2-NR_{20}-G) k$  (b)

(式中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であり、R1s、R1s、R2sはそれぞれ独立に水未原子、アルキル基、置換アルキル基、置換アルキ、工作アルキスは循環アラルキル基であり、L1

は2価の連結基であり、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立にカルボニ ル基又は下式(7)、(8)又は(9) 【化8】



及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3~4であり、一般式(b)の化合物は少なくとも一つのSO・H基を有し、かつCOSH基及びCOOH基から選択された基をSO3H基と同数以上有する。}

【請求項2】 マゼンタインクが、避難酸の型が前記一 優式(I)で示される色素から選ばれる少なくとも一種 の色素、及び下記A群中に示されるキサンテン色素から 選ばれる少なくとも一種の色素とを含有するインクであ ることを特徴とする請求項1記載のカラー画像の形成方法。

[A群]カラーインデックス(C. I.) において、ア シッドレッド50、51、52、87、91、92、9 3、94、95、98、及び289、ベイシックレッド 1、ベイシックバイオレット10

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はカラー画像の形成方 法に関し、更に詳しくは、インクジェット方式によりマ ゼンタ、イエロー、及びシアンの各水性インクを組み合 わせて用いるフルカラー画像の形成方法に関するもので ある。

#### [0002]

【従来の技術】インクジェット方式は、インクの小満を 種々の方式によりオリフィスから吐出させ被配縁材に付 着させ記録するものであり、こうしたイングジェット方 式に使用されるインクは、次のような性能が要求され る。

- (1) 結記録材としてオフィスで別用されている電子 写真用紙、ファンホールド紙、ボンド紙のようなノンコ ート紙、アート紙あるいはコート紙のような・パンコ の他、ポリエステルフィルム、ボリ塩化ビニルフィルム のような非多孔質フィルムに形成された水性樹脂ある いは水性樹脂と有限又は無機系微粒子よりなる皮膜など にも異好な記録が行えること。
- (2) 耐水性、耐光性に優れた画像を与えること。
- (3) 液媒体成分に対する溶解安定性あるいは保存安定性が高く、吐出オリフィスの目詰まりを生じにくいこと。
- (4) 光学濃度が高く、色調が鮮明で、かつ再現性の 良好な画像を与えること。

【0003】このような蚊しい要求を満足させるため、例えば特開昭54-89811号、特開昭55-54367号、特開昭57-1607号、特開昭57-195773号、特開昭57-195773号、特開昭57

- 197191号、特勝昭58-12786号、特勝昭 58-101171号、特勝昭59-75964号、特 勝昭59-106989号、特勝昭62-197466 号、特勝昭62-199665号、特勝昭62-199 666号、特勝昭62-199667号、特勝昭63-28690号のように多数の特計が出版されているが、 未次完全なものは得られていない。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記(1) ~(4)の要求を全てバランス良く十分に満足するイン クを用い、優れたカラー画像を与えるインクジェット記 録方法を提供するものである。

# [0005]

【課題を解決するための手段】本売明をもは、インクに 撃攻される(1) ー (4) までの特性は、インフに 者である水溶性色素の特性に大きく左右され、その特定の 組み合わせが、簡単(1) ー (4) の全ての特性を消息 し、かつ得られるカラー画像形像がであるカラー画像形 成方法に好遊なインクセットを与えることを見出し、本 参照に至った。

(100061間ち本界明の要皆は、インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水性インクを吐出し、カラー間後を形成する方法において、大変される色素の一種以上を含有し、該イエローインイは、カラーインデックス(C. I.)でアシッドイエロー23、並びにダイレクトイエロー86、132、142、及び加速的がら選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインフは、カラーインデックス(C. I.)でダイレクトアルー86、及び192、アンドアルー9、放び199、アシッドアルー9、放び199、アシッドアルー9、皮が192、アンドアルー9、アンドアルー9、皮が192、アンドアルー9、アンドアル9、アンドアルー9、アンドアル9、アンドアルー9、アンドアル9、ア

【0007】 【化9】

【0008】(が中、R、R。、R。R。R。及び R。は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数 1〜9のアルキル基、炭素数1〜9のアルコキシ基、ハ ロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは 非置膜のカルバマイル基。置換もしくは非置換のスルフ ァモイル基、置焼もしくは非置換のア・フ基、スルボン酸エステルの基。選換もしくは非置換が 素数1〜9のアルケルスルボニルル高、置換もしくは非置換が 素数1〜9のアルケルスルボニル高、置換もしくは非置換が 操の数字数6~15のアリールスルホニル基、カルボキ シル基。または、カルボン酸エステルの基を表わし、m は0、1または2の数を表わし、X、X,は一0日、の 基を表わし、B、は、水準原子、炭実敷1~8のアルキ ル基、炭素敷2、Xは3のアルケンル基、アリールを テープル・ストリールを プレールを イクリック基を表わし、たれらのうち外来版子以りは置 機基を有していてもよく、YはFTM・Pott (11) (V)のいずれか1つで示される二価の結合基を示す。)

【0009】 【化10】

 $- \operatorname{HN} - (\operatorname{CH}_2)_{\overline{b}} - (\operatorname{NH}_2)_{\overline{b}} - (\operatorname{NH})_{\overline{c}} - \cdots (\operatorname{I\!I})$ 

【0010】(式 (II) 中、a, bはそれぞれ0~6の 数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。) 【0011】 - · 【0012】(式 (V) 中、Zは水素原子、又は炭素数 1~4のアルキル基を表わす。)

【0013】 【化12】

【化11】

(一般式(皿) 中、dは1~6の数を表わす。)

(一般式(IV) 中、eは1~6の数を表わす。)

【0014】 {式中、Ar、Ar<sub>1</sub>はそれぞれ独立にア リール基スは置換アリール基であり、Ar、Ar<sub>1</sub>の少 なくとも一つはCOOH基及びCOSH基から選択され る置換基を少なくとも一つ有し、J、J<sub>1</sub>はそれぞれ独 立に下式(1)、(2)又は(3)

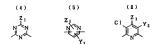
【化13】

-(Q)-R 11 HONO W

ном

【0016】 [式中、各R., はそれぞれ独立に水来原ン 左、アルキル基、 薄娘アルキル基、アルコキシハロゲン 基、CN基、ウレイド基及びNHCOR<sub>13</sub>基から選択さ れ、R., は水柴原子、アルキル基、 運換アルキル基、ア リール基、 置検アリール基、 アラルキル基でより サルキル茎であり、 W、はそれぞり独立にアルキル基であ り、W、はそれぞい独立にアルキル基であ り、W、はそれぞい独立にアルキル基であ は、R. ビリジニウム基及びCOOH基から選択さ れ、Gは送来製2~8のアルキレン 戴さあり、W。はか

[0017] [4k14]



[0018] [式中、Z, はOR<sub>10</sub>。 SR<sub>12</sub>XはNR<sub>1</sub>, R<sub>10</sub>であり、Y, は水素廉子、塩素原子又はCN茎であり、Y, 資本集子子以たCN茎であり、R<sub>12</sub>。 R<sub>11</sub>、R<sub>16</sub> はそれぞれ独立た水素原子、アルケニル基、アメール基、アメール基、アメール基、アメール基、アメール基、アメール基、アメール基、アメール基、アカール基、アラルキル基であり、ズはR<sub>11</sub>次以下<sub>12</sub>はこれらが結合された望来原子と様に5月環状なら機能がある場合がある。]で表者に5月環状なら機能がある場合がある。]で表

かされる連結帯であり、第一般式(a)の化合物が50 3川基を特かない場合は少なくとも2つのCOOH基及 びCOSH基から選ばれて基を占し、一般式(a)の化 合物が50。H基を持つ場合は、式中にCOOH基及び COSH基から選ばれた基が少なくともSO。H基の敷 と同数である。) [0019]

【化15】

[0020]

(式中、 $P_{C}$  ( $SO_{2}$  H) J ( $SO_{2}$   $NR_{10}$   $-L_{1}$   $-NR_{19}$   $-X_{2}$   $-NR_{20}$  -D ) k (b) (式中、 $P_{C}$  は金属を含有するフタロシアニン核であ  $\gamma$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{10}$   $R_{10}$  は2価の連結基であり、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立にカルボニ ル基又は下式(7)、(8)又は(9)



(4) (9) C1 Z2 Y4

[0021]

#### [0023]

【発明の実施の形態】次に本発明をさらに詳細に説明すると、インクジェット方式に用いられる水性インクの色素としては、種の色能が要求されるが、特にカラー面像を形成する場合には、一般が文性能に加えてマゼンタ、イエロー、及びシアンの各色素の耐光性、耐水性等の性能が相互にカランスがといれるり、かつ相互の色質の情が良好であることが重要であり、このような特性を備えたう色の色素や組み合わせを求めることは極いて国数なくとのよったが、本発明によって、以下に添くるごとき一群の特定の色素の組み合わせによって最も優れたインクジェット方式によるカラー画像の形成方法が実現されたものである。

[0024]本売明のマセンタインクに使用される色素は、遊館機の型が前記一般式(1)で表されるものである。 詳しくは前記一般式(1)において、 $R_1$ 、、 $R_2$ 、、 $R_3$ 、、 $R_4$ 、、 $R_5$ 、、 $R_4$ 、、 $R_5$ 、、 $R_4$ 、、 $R_5$ 、、 $R_6$  、 $R_6$   $R_6$  、 $R_6$  、

ブトキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原 子、塩素原子、臭素原子等)、水素原子、ヒドロキシル 基、置換もしくは非置換のカルバモイル基 (例えば、カ ルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、フェ ニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のスルフ ァモイル基(例えば、スルファモイル基、Nーメチルス ルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-エ チルーN-フェニルスルファモイル基、N、N-ジメチ ルスルファモイル基、p-カルボキシフェニルスルファ モイル基等)、置換もしくは非置換のアミノ基(例え ば、N-メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、N. N-ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル -N-アセチルアミノ基等)、ニトロ基、スルホン酸エ ステルの基(例えば、フェノキシスルホニル基等)、置 換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキルスルホニル 基(例えば、ヒドロキシエチルスルホニル基)、置機も しくは非置換の炭素数6~15のアリールスルホニル基 (例えば、ベンジルスルホニル基等)、カルボキシル基 (COOH基)、及びカルボンエステルの基(例えば、 メトキシカルボニル基等) が挙げられる。

【0026】また、Yは下記一級式(II)~(V)のいずれかで示される二価の結合基をあらわす。 【0027】

【化17】

 $-\mathrm{HN} - (\mathrm{CH_2})_{\overline{a}} - (\mathrm{CH_2})_{\overline{b}} - (\mathrm{NH})_{\overline{c}} - \cdots ($ 

【0028】(一般式(II)中、a, bはそれぞれ0~6の数を表わし、cは0, 又は1の数を表わす。) 【0029】 【化18】

(一般式 (IV) 中、eは1~6の数を表わす。)

[0030] (一般式(V)中、乙は水素原子、又は、炭素敷1~4のアルキル基を表わす。) 本発明において移ましくは、加及び nはそれぞれの 又は 1である。 m及び nが O 又は 1 の場合、 R1、 R2 及び R2 の少なくとも 1 つ並び にR2、R2 及び R2 の少なくとも 1 つ並び にR3、R3 たる の が良い。 [0031] 本発明で使用される 色素は一般式(I)で

示される連載整型のませ用してもよいが、塩型でもよい、また複数ある酸の基の一部が塩型のものであってもよく、塩塩の色素と透射酸型の色素が塩化していてもよい、このような塩型の倒としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキルまとしくはとドロキシアルキルカリ金属の塩、アルキルアモンストルインを受ける場合である。 とドロキン電機低級アルキルアミン、カルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスクルボキン超機低級アルキルアミンスの水本との単位を2~10個有するが割り下まり、100円であるが、100

【0032】これ等のマゼンタインクに使用される一般 式(I)の色素の具体例としては、例えば以下のNo. (1)~(23)に示す構造の色素が挙げられる。 【0033】

【化19】

$$(2) \quad \exists_{3}g \cdot \bigcirc \xrightarrow{SS_{3}j \cdot 1} \quad \underbrace{OH \ NN}_{SS_{3}j \cdot 1} \quad \underbrace{NN}_{SS_{3}j \cdot 1} \quad \underbrace{OH \ NN}_{SS_{3}j \cdot 1} \quad \underbrace{OH \ NN}_{SS_{3$$

[0034]

【化20】

【0035】 【化21】

[0036] [化22]

【0041】 【化26】

> 【0042】(式(VI)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、n、 及びYは前記一般式(I)と同じ定義である。) 本発明においては、マゼンタインクとして、以上詳述し

(VI)

なような一般式(1)で表されるマゼンタ染料の一種以上を含むインク、イエローインクとして、カラーインデ ックス(C1)のアシッドイエロー23、遊び上ゲイレ クトイエロー86、132、142、及び動類機の型が 前面二般式(の)で示される化合物からなる解からが がジンインクとして、カラーインデックス(C1)のダイレ ノンアルー86、及び199、アシッドブルー9、並び に遊離数の型が前記一根式(b)で示される化合物からなる群から選択されるシアン楽料の一種以上を含むイン クの、3色の水性インクを使用するものである。 【0043】イエローインクに使用される遊離骸の型が 遊離数の型が前記一根式(a)で示される化合物の具体 例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。 【0044】

【0045】シアンインクに使用される遊離酸の型が遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物の具体例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。

【0046】 【化28】

$$\begin{array}{c} \text{CePc} \\ \\ \text{SO}_2 \text{NH-} (\text{CH}_2)_2 - \text{N} \\ \\ \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{OR} \\ \\ \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{OR} \\ \\ \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{OR} \\ \\ \end{array} \right]_{2.6}$$

$$\begin{array}{c|c} \text{(S-2)} & \text{(SD_2N)}_{1,\,4} \\ \\ \text{CuPe} & \\ \hline \\ \text{SO}_2\text{NR}\text{-C}_2\text{N}_4\text{-N} & \text{CN}_2\text{CN}_2\text{OR} \\ \\ \text{NON} & \text{NCH}_2\text{CR}_2\text{ON} \\ \\ \text{NCH}_2\text{CR}_2\text{ON} \\ \\ \text{2. c} \end{array}$$

【0047】本発明で使用されるYこれらの各色の水性 インクは、いずれも水系の溶剤、及び色素を主成分と し、従来公知の方法で調製される。すなわち各インク中 における上述の特定の色素の含有量としては、インク全 量に対して0.1~8重量%、特に0.5~5重量%程 度が好ましい。尚、本発明で使用するマゼンタインクに 関しては、印字物の濃度や彩度を向上させるため、必要 に応じて下記A群に示すキサンテン系色素を添加するの も好ましい。その際、上記一般式(I)で示される色素 と下記A群のキサンテン系色素との配合比率は重量比で 1/9~9/1、好ましくは3/7~7/3である。 (A群) いずれもカラーインデックスにおいて、アシッ ドレッド50、51、52、87、91、92、93、 94、95、98、及び289、ベイシックレッド1. 並びにベイシックバイオレット10 本発明で使用するインクに用いられる溶剤としては、水 及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコー ル、プロビレングリコール、ブチレングリコール、ジェ チレングリコール、トリエチレングリコール..1. 2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキ シレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原 子を含むアルキレングリコール類: ポリエチレングリコ ール(重量平均分子量約190~400) ポリプロビ レングリコール等のボリアルキレングリコール類: グリ セリン; N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロ リドン;1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン;チ オジエタノール:ジメチルスルホキシド:エチレングリ コールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメ

チルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチ レングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリ コールモノメチルエーテル トリエチレングリコールギ ノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエ ーテル類; 2-ピロリドン; スルホラン; メチルアルコ ール、エチルアルコール、nープロバノール、イソプロ パノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、te rt-ブタノール、イソブタノール等の炭素数1~4の アルキルアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチ ルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセトンア ルコール等のケトン又はケトンアルコール類:テトラト ドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等を含有してい るのが好ましい。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジ エチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレン グリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコー ルモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキ ルエーテルが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通 常インクの全量に対して1~70重量%の範囲で使用さ れるが、好ましくは10~50重量%の範囲である。一 方、水はインクの全量に対して45~95重量%の範囲 で使用される。

【0048】本房野において、インク中にその企業に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5億量%の尿薬、チオ尿薬、ピウレット、セミカルバジドから遊ばれる化合物を添加したり、又0.001~5.0重量%の昇価活性例。この他ボリビニルアルコール、セルロース類、水溶性倒脂等の税長薄整列、ジエタノールアミ

```
ン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤、緩衝液
                               トリエチレングリコール
                                             15部
等によるpH調整剤、防黴剤等を添加することによっ
                               グリセリン
                                             13部
て、インク品質、印字後の速動性及び印字品位等をより
                               シアンインク(2)
一層改良することができる。
                               ダイレクトブルー199
                                              3部
【0049】本発明は、インクジェット記録方式のプリ
                               水
                                             69部
ンター用インクとして、上記のような特定のマゼンタ、
                               トリエチレングリコール
                                             15部
イエロー、及びシアンのインクを組み合わせて使用する
                               グリセリン
                                             13部
ことによって、良好なフルカラー印刷等のカラー画像の
                               マゼンタインク(3)
形成が行えるものである。インクジェット記録方式のプ
                               No. (19)の色素
                                              2部
リンターとしては、電気エネルギーを使用する方式、又
                               アシッドレッド52
                                              1部
は熱エネルギーを使用する方式、及びオンデマンド方
                               水
                                             77部
式、又はコンティニュアス方式のいずれにも使用でき、
                               ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部
特に限定されない。
                               ポリエチレングリコール
                                             17部
[0050]
                               (重量平均分子量300)
【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明
                               イエローインク(3)
するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施
                               ダイレクトイエロー132
                                              2部
例に限定されるものではない。尚、下記において、部又
                                             78部
は%とあるのは特に断らない限り、重量基準である。
                               ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部
「参考例1]
                               ポリエチレングリコール
                                             17部
(インクの調製) 下記に示した組成の各成分を混合し、
                               (重量平均分子量300)
次いで平均孔径0.45 mのテフロンフィルターで加
                               シアンインク (3)
圧沪過した後、真空ボンプ及び超音波洗浄機で脱気処理
                               アシッドブルー9
                                              3部
して、マゼンタイエロー、及びシアンの各色の水性イン
                               zk
                                             77部
                               ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部
クを調製した。
マゼンタインク(1)
                               ポリエチレングリコール
                                             17部
前記No. (1)の色素
               2部
                               (重量平均分子量300)
              69部
                               マゼンタインク(4)
ジエチレングリコール
              18部
                               No. (4)の色素
                                               2部
ポリエチレングリコール
              11部
                               ж
                                             74部
(重量平均分子量200)
                               グリセリン
                                              8部
イエローインク(1)
                               ジエチレングリコール
                                              8部
アシッドイエロー23
               2部
                               尿素
                                              8部
水
              69部
                               イエローインク(4)
ジエチレングリコール
              18部
                               ダイレクトイエロー142
                                              2.部
ポリエチレングリコール
              1 1 部
                                             74部
(重量平均分子量200)
                               グリセリン
                                              8部
シアンインク(1)
                               ジエチレングリコール
                                              8部
ダイレクトブルー86
               2部
                               尿素
                                              8部
              69部
                               シアンインク(4)
ジエチレングリコール
              18部
                              ダイレクトブルー86
                                              2部
ポリエチレングリコール
              11部
                               ж.
                                             74部
(重量平均分子量200)
                               グリセリン
                                              8部
マゼンタインク(2)
                               ジエチレングリコール
                                              8部
No. (9)の色素
               3部
                              尿素
                                              8部
zk
              69部
                               マゼンタインク(5)
トリエチレングリコール
              15部
                              No. (1)の色素
                                              3部
グリセリン
              13部
                                             72部
イエローインク(2)
                              グリセリン
                                             1.5部
ダイレクトイエロー86
               3部
                                              5部
                               2-ビロリドン
```

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

5部

水

69部

5部

水 72部 グリセリン 15部 2-ピロリドン 5部

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5部 「参考例21

(城三線村の源原)基材として厚さ150人mの水り塩 化ビニルフィルムを用い、インク吸収層としてポリア: ド側間本荷線(囲形分30条)50厘量部及V原業ホル コリン関盟12厘量部からなる組成物をパーコーターを 用いて乾燥原軍20μmなるようにフィルム上に値布 し、これを80℃で10分の条件で燃息し、被退除材を

【0051】 (実験例1) 参考例1で得られたマゼンタインク(1)、イエローインク(1)、及びシアンインク(1)の3色を1セットとし、マゼンタインク(3)、及びシアンインク(3)の3色を1セットとし、マゼンタインク(4)、イエローインク(4)、及びシアンインク(4)の3色を1セットとし、更にマゼンタインク(5)、イエローインク(5)。及びシアンインク(5)の3色を1セットとしたインクセットを各を用いて、インクジェットアリンター(商品を10~735、シャープ社製品)まりいて、電子学展階(ゼロックス株女会社製品)。ボンド紙、及びストックフォーム用紙(ライオン事務機株式会社製品)の各なにインクジェット記録を行い、下記(20、及び(6)の方法による速性投び印字品位の(2)及び(6)の方法による速性投び印字品位の(2)及び(6)の方法による速性投び印字品位の(2)及び(6)の方法による速性投び印字品位の(2)及び(6)の方法による速性投び印字品位の(2)及び(6)の方法による速性性が印字品位の(2)及び(6)の方法による速性性が印字品位の(2)

- 評価を行った。 (a) 速乾件
- インクジェット記録後、60秒間放置後、印字部を指で こすり、画像のずれの有無を目視で判定した。
- (b) 印字品位
- 印字された各ドットについて顕微鏡観察し、ドット周辺

のフェザーリング (ヒゲ状の渗み)の有無、及び輪郭の シャープさを目視により評価した。

【0052】また、下記(c)~(f)の方法に従って、インクジェット記録に関する評価を行った。

(c)インクの長期保存性

インクをガラス容器に密閉し、0℃と60℃で6ヶ月間 保存した後でも、不溶分の析出は認められず、インクの 物性や色調にも変化がなかった。

(d) 吐出安定性

室温、5℃、及び40℃での雰囲気中でそれぞれ24時 間の連続吐出を行ったが、いずれの温度でも終始安定し た高品質の記録が行えた。

(e) 吐出応答性

2秒毎の間欠吐出と、2ヶ月間放置後の吐出についてオ リフィス先端での目詰まりを観察したが、いずれも認め られず、安定で均一な吐出が行えた。 (す)記録画後の品質

記録された画像は、濃度が高く鮮明であった。室内光に 3ケ月間晒した後の濃度の低下率は1%以下であり、ま た水中に1分間浸漬した後の画像の滲みも極めて僅かで あった。

【0053】また、記録されたフルカラーの画像もその 色バランスが良好で、原色に近い記録が行えた。

[実施例2]参考例1のマゼンタインク(2)、イエローインク(2)、及びシアンインク(2)のインクを1 セットとして用いて、参考例2の放記録材上に実施例1 と同様にして記録を行い、(a)~(f)の評価を行った結果、いずれも良好であった。

[0054]

【発明の効果】本契明によれば、マゼンタ、イエロー、及びシアンの3色の水性インクに使用されている色素は、それぞれがいずれも液体体中における溶解安変性、 保存安定性、記録特性(信号な客性、液流解板の安定 性、吐出安定性、大時間の連続が一、共時間の記録体、上検の吐出安定性)、統証解析への定維性等の消除性に 徴れ、一般のインクジェット方式の水性インクとしての 放性も折しており、特に全なのインクがイランスのた 放性に記録無限の耐候性、耐光性、耐水性、色調の鮮 明性、色濃度、相互の演色性を有っちため、優れた記録 列子一両質を与えることができる。

【手統補正書】 【提出日】平成9年1月20日 【手統補正1】 【補正対象項目名】明細書 【補正対象項目名】特許請求の範囲 【補正対象項目名】特許請求の範囲 【補正内容】 【補正内容】 【特許請求の範囲】

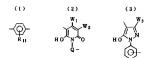
【請求項1】 インクジェット方式により、マゼン タ、イエロー、及びシアンの木性インクを吐出し、カラ 一個後予続かる方法において、該マゼンタイン少は、 遊離後の型が下記一般式(1)で表される色素の一種以 上を含有し、該イエローインクは、カラーインデックス (C. I.)でアシッドイエロー 23、並びにダイレク トイエロー86、132、142、及び避難敵の型が下 記一根式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス(C.I.)でダイレクトブルー86、 及び199、アシッドブルー9、並びに連維機の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択さ れる色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー 画像の形成方法。 【化1】

(式中、R: 、R: 、R。 R。及びR。は、それ ぞれ独立に、置換もしくは非雷線の炭素敷1~9のアル キル盛、炭素敷1~9のアルコキシ蓬、ハロゲン原子、 水素原子、トドロキン施。置換もしくは非電線のカル バモイル基、置換もしくは非電線のスルファモイル 置換もしくは非電線のスルファモイルン エステルの基、置換もしくは非電像の炭素敷1~9のア ルキルスルホエル基。置換もしくは非電線の炭素敷1~9のア ルキルスルホエル基。置像もしくは非電線の炭素敷6~ 15のアリールスルホエル基。カルボキシル基。また は、カルボン製エステルの基を表わし、 mは30、1または2の数を表わし、 X1、X1は-OR7の基を表わし、 X1、X1は一OR7の基を表わし、 R7、は、水業原子、炭素数1-8のアルキル族、炭素数 2Xは3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、 シロクヘキシル基。または含塑素へテロサイクリック基 を表わし、これらのうち水業原プジャは温度基を有して いてもよく、Yは下記一般式(II)~(V)のいずれか 1つで示される二個の結合基を示す。) (代21)

(式(II) 中、a, bはそれぞれ0~6の数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。) 【化3】

(式(V)中、Zは水素原子、又は炭素数1~4のアル キル基を表わす。) 【化4】

(式中、Ar、Ar」はそれぞれ独立にアリール基又は 置換アリール基であり、Ar、Ar」の少なくとも一つ はCOOH基及びCOSH基から選択される置換基を少 なくとも一つ有し、J、J、はそれぞれ独立に下式 (1)、(2)又は(3) 【化5】



「式中、各R.」はそれぞれ独立に水素原子、アルキル 素。 置換アルキル基、アルコキシハコゲン基。CN基、 ウレイト蒸及びNHCOR」。基から選択され、R.」は水 素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置 換アリール基、アラルトル基以置強度アラルキル基であ り、明、はそれぞれ独立にアルキル基をあり、明、はこれ ぞれ独立に水素原子、CN基、CONR」。R.」、基、ビリ ジニウム基及びCOOLが基から選択され、Qは炭素数2 へ8のアルキンン質であり、明、は水素原子、アルキル へ8のアルキンン質であり、明、は水素原子、アルキル 基又はCOOH基であり、R<sub>1</sub>。R<sub>1</sub>はそれぞり娘立に 水素原子、アルキル基又は湿滑アルキル基である。]で 表わされる連結基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>はそれ ぞれ娘立に水素原子、アルギル基、原滑アルギル基であ り、1は2倍の連結基であり、Rは0まだは1であり、 X,はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(4)、 (5) 又は(6) 【化6]

「式中、乙,は〇兄:」、SR:2 XはNR:、R:、であり、

「は木素原子、塩素原子以は〇N書であり、Y: 塩素原
子又は〇N書であり、R:」、R:」にはそれを化独立
に木素原子、アルケニル基。 置様アルケニル基。 アルキ
本語。 置様アルイと基。 アリルギース語。 置様アリールギース アリース はこれには プラルキル基又は置強アラルキル基であり、又はR:」。及

びR:」はこれたが組合された置張原子と、特にう興報又
は各国販売券別でも場合がある。 ] で表わされる連結庫 であり、該一般式(a)の配合物がSOgH基を持たない場合は少なくとも2つの〇〇日基及びOSH基から開催がた基を考し、一般式(a)の配合物がSOgH基を持つ場合は、式中にCOOH基及びCOSH基から選ばれた基が少なくともSOgH基の数と同数である。1

【作7】

 $Pc(SO_3H)j(SO_2-NR_{18}-L_1-NR_{19}-X_2-NR_{20}-G)k$  (b)

(式中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であ り、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アル キル基、酒換アルキル基、アルケニル基、**酒換アルケニ** ル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L<sub>1</sub> は2価の連結基であり、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立にカルボニ ル基又は下式(7)、(8)又は(9) 【化8】

[式中、 $Z_2$ はそれぞれ独立にN $R_{21}$ R $_{22}$ 、S $R_{23}$ 又はO $R_{13}$ であり、 $Y_3$ はそれぞれ独立に木栗原子、塩素原子、 $Z_5$ 、S $R_{22}$ 又はO $R_{13}$ であり、 $Y_4$ はそれぞれ独立に塩素原子又はCN基であり、 $R_{23}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$  はそれぞれ独立に水栗原子、アルキル基、置限アルキル基本、アリール基、置サリール基、アリールをは基本であり、又は $R_{12}$ 及び $R_{22}$ はこれらが結合された選業原子と一緒に5員環又は6員環を形成してよい。」で表かれる連絡を示り、GはCOSH基とい、」で表かれる連絡を示り、GはCOSH基

及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3〜4 であり、一規式(b)の化合物は少なくとも一つのSO。 は基を有し、かつCOSH基及びCOOH基から選択 された基をSO。H基と同数以上有する。)

【請求項2】 マゼンタインクが、遊離酸の型が前記一 修式(1)で示される色素から選ばれる少なくとも一種 の色素、及び下記A群中に示されるキサンテン色素から 選ばれる少なくとも一種の色素とを含するインクであ ることを特徴とする請求項1記載のカラー画像の形成方 法. [A群] カラーインデックス (C. I.) において、ア シッドレッド50、51、52、87、91、92、9 3、94、95、98、及び289、ベイシックレッド 【補正方法】削除

1、ベイシックバイオレット10 【手続補正2】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0019